

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS ✓
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/078966 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B41M 5/00

SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01063

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. März 2002 (22.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 15 434.8 29. März 2001 (29.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): MICHAEL HUBER MÜNCHEN GMBH [—/DE];  
Feldkirchener Strasse 15, 85551 Kirchheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEKE, Corinna  
[DE/DE]; Römerstr. 1, 80801 München (DE). HANKE,  
Klaus [DE/DE]; Weissdornweg 27, 85551 Kirchheim  
(DE). KÖTTER, Mathias [DE/DE]; Schönstr. 50, 81543  
München (DE).

(74) Anwalt: MOTSCH, Andreas; St.-Anna-Platz 4, 80538  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/078966 A2

(54) Title: PREPOLYMER AND SCREEN ROLLER FILLER FOR DEPTH-VARIABLE LASER ABLATION

(54) Bezeichnung: PRÄPOLYMER UND RASTERWALZENFÜLLMATERIAL FÜR TIEFENVARIABLE LASERABLATION

(57) Abstract: The invention relates to a prepolymer containing, per molecule, at least one UV photo-cross-linking functional group and at least one thermally labile functional group. The invention also relates to a screen roller filler that comprises the prepolymer.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Präpolymer beschrieben, das mindestens eine UV-photovernetzende funktionelle Gruppe und mindestens eine thermisch labile funktionelle Gruppe im Molekül enthält. Ferner wird ein Rasterwalzen-Füllmaterial beschrieben, das das Präpolymer umfasst.

## PRÄPOLYMER UND RASTERWALZENFÜLLMATERIAL FÜR TIEFENVARIABLE LASERABLATION

Die Erfindung betrifft ein UV-strahlenhärtendes Präpolymer und Raster-  
walzen-Füllmaterial für eine tiefenvariable Laserablation.

In der EP 0 730 953 A1 und der EP 0 813 957 A1 wird ein Verfahren  
beschrieben, digitale Bildinformationen mittels IR-Laserstrahl in gefüllte  
Rasterstrukturen zu übertragen. Es ist unter dem Namen DICOWEB-  
GRAVURE-Technologie bekannt. Als Blindform dient dabei eine Rasterwalze  
entsprechend einer Anilox-Rasterwalze deren Näpfchen mit einem heiß  
schmelzbaren, bei 60°C erweichenden Wachscompound bei 140°C gefüllt  
werden. Diese Füllung enthält Ruß. Sie kann durch tiefenvariable Laser-  
gravur an den druckenden Stellen entfernt werden. Auf diese Weise entsteht  
eine Tiefdruckform, die mit wasserbasierten Tiefdruckfarben abgedruckt  
werden kann.

Nach Beendigung des Druckvorgangs kann das Wachscompound mittels  
heißem Hochdruckwasser entfernt werden, d.h. die erzeugte Druckform wird  
gelöscht. Der Zylinder kann nun für eine erneute Füllung mit einem Wachs-  
compound und Bebilderung durch Laserablation zur Verfügung stehen.

Die auf den Rasterwalzen oder Formsleeves vorgegebene, zu füllende  
Näpfchenstruktur besteht z.B. aus Näpfchen mit einer Fläche von 145  $\mu\text{m}^2$   
und 30  $\mu\text{m}$  Tiefe. Als Bebilderungslasur kann ein YAG-IR-Laser mit einer  
Wellenlänge von 1064 nm und 11 W/cm, 30  $\mu\text{m}$  Spotdurchmesser im Fokus  
und etwa 4 Joule/cm<sup>2</sup> Energiedichte fungieren.

Das Wachscompound weist jedoch mehrere Nachteile auf, die eine technische Umsetzung des DICOWEB-GRAVURE-Verfahrens sehr erschweren. Durch den explosionsartigen Auswurf des Wachscompounds entstehen bei der Laserablation Kraterränder, die eine unruhige Randstruktur aufweisen und sich im Druckbild störend auswirken. Desweiteren werden im Tiefdruckverfahren die Kraterränder durch das Rakelmesser abgeschert, was zu Rillen in der weichen Wachscompoundschicht von  $\geq 1 \mu\text{m}$  Rillentiefe führt. Diese Rillen in Umfangsrichtung markieren sich störend im Druckbild. Ferner ist das thermoplastischen Wachscompound-Füllmaterial mechanisch instabil und quellbar. Weiterhin wird als nachteilig angesehen, dass nur wasserbasierte Tiefdruckfarben verwendet werden können.

In dem US-Patent 5 324 617 wird ein Füllmaterial beschrieben, bei dem die Ablation durch thermoexplosive Additive, wie Ammoniumnitrat, unterstützt wird. Erwartungsgemäß zeigt das dort beschriebene Füllmaterial jedoch keinen positiven Effekt in Bezug auf die Randstrukturen und die Kraterrandbildung.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht daher darin, ein Füllmaterial für das Füllen von Rasterwalzennäpfchen oder Formsleeves bereitzustellen, mit dem eine schnelle, randscharfe Bebilderbarkeit ohne kraterrandbildenden Auswurf erfolgt.

Zur Lösung dieser Aufgabe war zunächst die Bereitstellung eines Präpolymers erforderlich, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens eine UV-photovernetzende funktionelle Gruppe und mindestens eine thermisch labile funktionelle Gruppe im Molekül enthält.

Bevorzugt ist ein Präpolymer, bei dem die UV-photovernetzende Gruppe mindestens eine olefinische Doppelbindung enthält.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Präpolymer, bei dem die UV-photovernetzende Gruppe eine Oxiran-Funktion, auch Epoxid-Funktion genannt, enthält.

- 5 Desweiteren ist ein Präpolymer bevorzugt, bei dem die UV-photovernetzende Gruppe eine Acrylat- und/oder Methacrylat-Funktion enthält.

Bevorzugt ist ferner ein Präpolymer, bei dem die thermisch labile funktionelle Gruppe eine oder mehrere der folgenden Atomgruppierungen enthält: -N=N-,

- 10 -O-O-, -C≡C-.

Hierbei sind besonders bevorzugt alipathische Azoverbindungen und Alkinole.

- 15 Das erfindungsgemäße Präpolymer kann durch chemische Umsetzung von Verbindungen, die UV-photovernetzende funktionelle Gruppen enthalten, mit Verbindung, die thermische labile funktionelle Gruppen enthalten, hergestellt werden. Desweiteren können noch sogenannte Distanzmoleküle zwischen den UV-photovernetzenden Verbindungen und den thermisch labilen Verbindungen eingebaut werden. Die Synthese erfolgt in Substanz als Schmelze  
20 oder in Lösung. Ggf. vorhandenes Lösungsmittel kann durch Anlegen von Hochvakuum oder Gefriertrocknung entfernt werden.

- Als Verbindungen, die UV-photovernetzende Gruppen enthalten, sind  
25 beispielsweise Pentaerythritdiacrylat (Hersteller: UCB; Molekulargewicht 298,30 g/mol) und 2-Methacryloyloxyethylisocyanat, im folgenden mit MOI<sup>®</sup> abgekürzt, (Hersteller Showa Denko K.K., Japan; Molekulargewicht 155,2 g/mol) genannt.

Als Verbindungen, die UV-photovernetzende Gruppen enthalten, sind beispielsweise desweiteren Bisphenol-A-diglycidylether und Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat genannt.

5

Verbindungen, die thermisch labile Gruppen enthalten, sind beispielsweise 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) (Hersteller: Wako Chemicals GmbH; V-501; Molekulargewicht 280,28 g/mol), 2-Butin-1,4-diol (Hersteller: BASF; Molekulargewicht 86,1 g/mol), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxybutyl)]propionamid (Hersteller: Wako Chemicals GmbH; VA-085, Molekulargewicht 344,45 g/mol), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)]propionamid (Hersteller: Wako Chemicals GmbH; VA-086, Molekulargewicht 288,35 g/mol) und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (Hersteller: Air Products, Surfynol® 104, Molekulargewicht 226 g/mol).

15

Besonders bevorzugt ist ein Präpolymer, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  $50 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  von  $\leq 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  aufweist

20 Ferner ist ein Präpolymer besonders bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die UV-photovernetzende funktionelle Gruppe unterhalb einer Wellenlänge von 450 nm vernetzbar ist und die thermisch labile funktionelle Gruppe oberhalb einer Wellenlänge von 800 nm fragmentierbar ist.

25

Füllmaterialien für Rasterwalzen müssen dem Anforderungsprofil zufolge folgende Eigenschaften aufweisen:

- geeignete Rheologie (Viskosität/Fließverhalten) zum Füllen der Näpfchen durch Aufwalzen oder Aufrakeln, vorzugsweise durch Kammerrakelsysteme,

30

- Verarbeitbarkeit unter automatisierten Prozessbedingungen,
  - Aushärtung in weniger als fünf Minuten nach dem Befüllen,
  - hohe Abriebfestigkeit und Adhäsion des ausgehärteten Füllmaterials in den Trägernäpfchen,
- 5    – Resistenz bezüglich Quellen bzw. Schrumpfen im Kontakt mit wasserbasierten-, lösungsmittelbasierten- und UV-strahlungshärtenden Tiefdruckfarben, d.h. Unlöslichkeit in den dort jeweils verwendeten organischen Solventien,
- 10    – nach Aushärtung und Bebilderung, Ausbilden von Oberflächeneigenschaften, die für den Druckprozess hinsichtlich Farbannahme/ Benetzung und Entleerungsverhalten der durch Ablation entstandenen Näpfchenstruktur geeignet sind,
- Wiederbefüllbarkeit der durch Ablation erhaltenen Näpfchenstruktur mit Füllmaterial zur Neubebilderung,
- 15    – Löschbarkeit durch komplette IR-Laserablation des Füllmaterials vor einer erneuten Befüllung und Bebilderung,
- keine nachteiligen Umweltauswirkungen durch die Spaltprodukte bei der Ablation und
- insbesondere eine schnelle und randscharfe Bebilderbarkeit ohne
- 20    kraterrandbildenden Auswurf.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Füllmaterial für das Füllen der Näpfchen von Rasterwalzen oder Formsleeves gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Füllmaterial ein Präpolymer umfasst, das

25    mindestens eine UV-photovernetzende funktionelle Gruppe und mindestens eine thermisch labile funktionelle Gruppe im Molekül enthält. Das der

vorliegenden Erfindung zugrundeliegende mehrfunktionale Rasterwalzenfüllmaterial erfüllt die oben genannten Anforderungen in hohem Maße.

Das Füllmaterial wird als flüssiges bis pastöses, mehrere Funktionen  
5 erfüllendes Material zum Füllen der Näpfchenstrukturen von Rasterwalzen  
oder Formsleeves, beispielsweise durch Aufwalzen, vorzugsweise mittels  
einer Kammerrakel, aufgetragen. Nach der Applikation erfolgt die Aus-  
härtung des Präpolymeren durch UV-Strahlung zu einem resistenten,  
vernetzten polymeren System mit hoher Adhäsion zur Rasterwalzen-/  
10 Zylinderoberfläche.

In den mit dem erfindungsgemäßen Füllmaterial so gefüllten Näpfchen  
werden tiefenvariabel Bildstrukturen mittels IR-Laserablation dadurch  
erzeugt, dass die thermolabilen funktionellen Gruppen als Sollbruchstellen in  
15 den erzeugten Polymeren thermisch fragmentiert werden und zu einer  
randscharfen, gradfreien Ablation führen. Auf diese Weise werden digitale  
Bildinformationen mittels IR-Laserstrahl in die gefüllten Näpfchen  
geschrieben. Der Zylinder wird so bebildert.

20 Fig. 1 zeigt eine Laserbebilderung und Vollfläche unter Verwendung des  
erfindungsgemäßen Füllmaterials gemäß Beispiel 6. Die Fig. 1 ist das Ergeb-  
nis eines Oberflächenscans. Sie zeigt die hervorragende Kantenschärfe, die  
durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Füllmaterials bei der  
Bebilderung erreicht wurde.

25 Fig. 2 zeigt ein Tiefdruck-Sleeve mit UV-vernetzten, gefüllten Näpfchen und  
ablatierten, d.h. bebilderten, Stellen.



Die auf diese Weise erzeugte Tiefdruckform kann in bekannter Tiefdruck-Maschinenteknik durch wasserbasierte, lösungsmittelbasierte oder UV-strahlungshärtende Tiefdruckfarben abgedruckt werden.

- 5 Die mittels IR-Laser eingravierte Bildinformation kann nach dem Drucken und nach Reinigung des Zylinders von Druckfarbe dadurch gelöscht werden, dass die leeren oder teilgefüllten Näpfchen erneut mit Füllmasse gefüllt und diese anschließend UV-vernetzt wird.

- 10 Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass das Füllmaterial auch vollständig von der Rasterwalze oder dem Formsleeve beispielsweise durch Laserablation/Infrarotbestrahlung entfernt werden kann. Danach können die leeren Näpfchen befüllt und die Füllmasse in den Näpfchen mittels UV-Strahlung vernetzt werden.

15

Der Zylinder steht in beiden Fällen für eine erneute Bebilderung und einen erneuten Zyklus zur Verfügung.

- Erfindungsgemäß wird ein mehrfunktionales Präpolymer enthaltendes  
20 Rasterwalzenfüllmaterial oder ein eine reaktive Mischung aus einer Verbindung mit mindestens einer UV-photovernetzenden Oxirangruppe und einer Verbindung mit mindestens einer thermisch labilen funktionellen Gruppe enthaltendes Rasterwalzenfüllmaterial für eine tiefenvariable Laserablation bereitgestellt.

25

- Zur UV-strahlungsinduzierten Vernetzung des mehrfunktionalen Präpolymers werden energetisch darauf abgestimmte Photoinitiatoren eingesetzt. Das entscheidende Kriterium bei der Auswahl der Kombination Präpolymer/ Photoinitiator ist, dass die thermisch labilen, ablationsfähigen Gruppen bei  
30 der Photovernetzung erhalten bleiben.

Die radikalischen Photoinitiatoren lassen sich in alpha-Spalter und H-Abstraktoren unterteilen. Alpha-Spalter zerfallen unter UV-Bestrahlung in zwei Radikale, die die Vernetzungsreaktion auslösen. Vertreter dieser Klasse sind  
5 beispielsweise Benzoinether, Alcyolphosphinoxide, Benzilketale,  $\alpha$ -Hydroxyalkylphenone und  $\alpha$ -Aminoalkylphenone.

H-Abstraktoren werden mit Coinitiatoren, sogenannten Synergisten, kombiniert. Coinitiatoren sind beispielsweise Amine und Alkohole. Die Radikale  
10 werden bei der UV-Bestrahlung über einen Elektronentransfer, gefolgt von einem Protonentransfermechanismus erzeugt. Beispiele für H-Abstraktoren sind Benzophenone und Thioxanthone.

Als UV-Photoinitiatoren eignen sich beispielsweise Irgacure 819<sup>®</sup> (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid), Irgacure 184<sup>®</sup> (1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon) (Hersteller: Ciba Speciality Chemicals), Quantacure<sup>®</sup> EPD (Ethyl-4-dimethylaminobenzoat) und Quantacure<sup>®</sup> BDK (2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanon) (Hersteller: Great Lakes).  
15

20 Daneben können Coaktivatoren für Tiefentrocknung, wie beispielsweise Quantacure<sup>®</sup> ITX (2-Isopropyl-thioxanthon) (Hersteller: Great Lakes) verwendet werden.

In vorteilhafter Weise wird als weiterer Bestandteil des Füllmaterials Ruß  
25 eingesetzt, wie beispielsweise Elftex<sup>®</sup> 415 (Hersteller: Cabot Corporation) und Printex<sup>®</sup> 25 (Hersteller: Degussa) zur schnellen Absorption hoher Anteile der zur Ablation eingestrahlten IR-Laserenergie bzw. zur Energieübertragung auf die zur Ablation befähigten thermolabilen Gruppen des präpolymeren Füllstoffbasismaterials.

Es können ferner auch weitere IR-Absorber, wie beispielsweise Epolight®-Typen (Hersteller: Epolin) zum Einsatz kommen.

Weitere Bestandteile für die Füllmasse können Füllstoffe, wie  $\text{CaCO}_3$  und  
5 hochdisperse Kieselsäure, wie Aerosil® R972 (Hersteller: Degussa) sein.

Zur Unterstützung der Ablation können weitere thermisch labile Verbindungen dem erfindungsgemäßen Füllstoff, wie beispielsweise Nitrocellulose, zugesetzt werden.

10

Im Einzelfall ist in Abhängigkeit vom Typ des erfindungsgemäßen Füllmaterials der Einsatz von Elastifizierungskomponenten erforderlich, die zusätzlich die Adhäsion in den Metallnäpfchen verbessern. Hierbei sind neben polymeren Weichmachern besonders epoxidiertes Sojaölacrylat, wie  
15 Craynor® CN111 (Hersteller: Cray Valley), geeignet.

Je nach Konsistenz des erfindungsgemäßen Präpolymeren bzw. des Füllstoffs können noch Verdünner, wie Tripropylenglykoldiacrylat und Hexandiolethoxyldiacrylat (Photomer 4361; Hersteller: Cognis Corporation),  
20 oberflächenaktive Stoffe wie Surfynol® 104 sowie polymere Verdicker wie Ethylcellulose (Ethocel®, Hersteller DOW Chemical) zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Präpolymeren, die reaktive Acrylate darstellen, polymerisieren initiiert durch freie Radikale mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit. Die Polymerisationsreaktion wird jedoch sehr schnell  
25 gestoppt, wenn die UV-Strahlungsquelle ausgeschaltet wird oder die Eindringtiefe der Strahlung nicht ausreicht. Letzteres wird durch stark absorbierende Pigmente, wie Ruß, verstärkt.

Um sicher zu stellen, dass das erfindungsgemäße Füllmaterial in den Nöpfchen der Rasterwalze vollständig durch UV-Strahlung vernetzt, werden auch Kombinationen von radikalisch und/oder ionisch, vorzugsweise kationisch härtenden ablationsfähige Präpolymere oder die oben genannten  
5 reaktiven Mischungen eingesetzt.

Kationisch strahlungshärtende Substanzen sind beispielsweise Epoxide, besonders cycloaliphatische Epoxide, die mit Hilfe von kationischen Photoinitiatoren polymerisieren. Sie reagieren auch nach Wegnahme der  
10 UV-Quelle weiter, so dass eine vollständige Aushärtung des Füllmaterials in den Tiefen der Nöpfchen gewährleistet ist.

Als kationisch härtbare Substanzen können beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylether, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat  
15 (CER 1) (Hersteller: Union Carbide) und Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (CER 2) (Hersteller: Union Carbide) eingesetzt werden.

Als kationische Photoinitiatoren können beispielsweise Oniumsalze sehr starker Säuren eingesetzt werden.

20

Die Erfindung wird nunmehr anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele für die Synthese von Präpolymeren:

25 Die im folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Präpolymere wurden durch die thermische Zersetzungstemperatur oder durch die dynamische Viskosität mittels Rotationsrheometer charakterisiert.

Bei dem Rotationsrheometer (Hersteller: Firma Rheometrics) wurde eine Kegel-Platte-Messgeometrie verwendet. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte bei 20°C.

- 5 Die Bestimmung der Zersetzungstemperatur (Peakmaximum) erfolgte mittels der Differenzialthermoanalyse (DSC) (Hersteller: Firma Mettler), wobei die Aufheizrate 10°C pro Minute betrug.

Beispiel 1:

10

Es wurden 68,05 g Pentaerythritacrylat und 31,95 g ACVS V-501 in Aceton gelöst. Daraufhin wurde 0,5 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Reaktion bei 50°C innerhalb von drei Stunden durchgeführt. Anschließend wurde das Aceton durch Anlegen eines Vakuums entfernt.

15

Es entstand ein bifunktionelles Acrylat mit thermisch labiler Azogruppe, wobei die Zersetzungstemperatur der Azogruppe bei 84°C lag.

Beispiel 2:

20

Es wurden 52,60 g VA-085 und 47,40 g MOI® in 100 g Methylethylketon gelöst und bei 50°C innerhalb von 72 Stunden umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 20°C am Hochvakuum entfernt.

25

Es entstand ein bifunktionelles Methacrylat mit thermisch labiler Azogruppe mit einer Zersetzungstemperatur von 95°C.

**Beispiel 3:**

Es wurden 21,72 g 2-Butin-1,4-diol bei 55°C aufgeschmolzen. Daraufhin wurden 78,28 g MOI® zugegeben und die beiden Komponenten bei 50°C für  
5 72 Stunden gelagert.

Als Reaktionsprodukt entstand ein bifunktionelles Methacrylat mit ablationsfähiger Alkingruppe mit einer Viskosität von 6 Pa · s.

**10 Beispiel 4:**

Es wurden bei 55°C 18,08 g 2-Butin-1,3-diol aufgeschmolzen und 6,05 g VA-086 darin gelöst. Anschließend wurden 75,57 g MOI® zugegeben und die Reaktion bei 50°C 72 Stunden lang durchgeführt.

15

Als Reaktionsprodukt entstand eine präpolymere Mischung aus bifunktionellen Acrylaten mit thermisch labilen Bindungen und einer Viskosität von 10 Pa · s.

20

Beispiele für die Herstellung des erfindungsgemäßen Füllmaterials:

**Beispiel 5:**

25 Es wurde ein Füllmaterial aus 96,0 g Präpolymer des Beispiels 1, 2,0 g Ruß Printex® 25 und 2,0 g Irgacure® 819 hergestellt. Hierbei wurden die Komponenten mittels eines Drei-Walzen-Stuhls bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 20 bar innig vermischt. Die Einstellung der gewünschten Viskosität erfolgte durch Aceton.

30

**Beispiel 6:**

- Es wurde ein Füllmaterial aus 95,0 g Präpolymer des Beispiels 3, 4,0 g Elftex<sup>®</sup> 415, 0,2 g Quantacure<sup>®</sup> ITX, 0,4 g Quantacure<sup>®</sup> EPD und 0,4 g Quantacure<sup>®</sup> BDK hergestellt. Hierbei wurden die Komponenten mittels eines Drei-Walzen-Stuhls bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 20 bar innig vermischt.
- 10 Die erfindungsgemäßen Füllstoffe wurden jeweils mittels einer Kammerrakel auf die Zylinderoberfläche einer DECOWEB-Tiefdruck-Rasterwalze (Tiefdruck-Cr-Sleeve, Volltongravurrater, 70 l/cm, 35 µm Napftiefe) aufgetragen. Hierbei wurde das Füllmaterial auf das obere Rakelmesser aufgebracht, bei der Zylinderrotation grob abgestreift und anschließend von dem unteren
- 15 Rakelmesser sauber abgerakelt. Die Näpfchen des Zylinders wurden ganzflächig und nahtlos gefüllt. Die Benetzung der Zylinderoberfläche ist sehr gut und erfolgte ohne erkennbare Adhäsionsprobleme.

Das Füllmaterial wurde mittels UV-Bestrahlung (UV-Trockner der Firma Höhle mit einer maximalen Leistung von 250 W/cm) ausgehärtet und das Präpolymer vernetzt. Die Zylinderrotationsgeschwindigkeit betrug 0,575 bzw.  
5 1,15 cm/s und die UV-Strahler-Leistung 130 W/cm. Die Bestrahlungsdauer pro cm betrug weniger als zwei Sekunden.

Die Oberflächengüte bzw. Rauigkeit ist nach erfolgter Aushärtung gut, wobei sie weniger als 1 µm betrug.

10

Die Abriebfestigkeit des gehärteten Füllmaterials wurde mittels einer Papierbahn mit Presseur automatisiert untersucht. Als Indikator für die Abriebfestigkeit wurde die Verfärbung des Papiers bzw. die Oberflächenbeschaffenheit (Glätte, Kratzspuren, Ausrisse) der Füllung herangezogen.  
15 Die Abriebfestigkeit wurde jeweils als sehr gut beurteilt.

Bebildungsversuche der ausgehärteten Füllmasse wurden mit einem YAG-Laser an der Tiefdruck-Laborman durchgeführt. Die Laserleistung betrug ca. 10 bis 11 Watt Dauerstrich bei 1064 nm, die Energiedichte lag bei 8 J/cm<sup>2</sup>.  
20 Die Drehzahl betrug 400 U/min und die Spotgröße 30 µm.

Der mit dem erfindungsgemäßen Material gefüllte Formsleeve wurde mittels eines YAG-Lasers mit einem Vollton-Testmotiv bebildert, wobei die Bebilderungsschritte dreimal passgenau wiederholt wurden. Die Auswertung  
25 der Ergebnisse der Laserbebilderung erfolgte über Mikroskopaufnahmen und über Oberflächenscanning (Weißlicht-Interferometer).

Das UV-gehärtete Füllmaterial läßt sich kantenscharf ohne Graderscheinungen gravieren, also bebildern.

30



## PATENTANSPRÜCHE

1. Präpolymer, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine UV-  
photovernetzende funktionelle Gruppe und mindestens eine thermisch labile  
5 funktionelle Gruppe im Molekül enthält.

2. Präpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-  
photovernetzende Gruppe mindestens eine olefinische Doppelbindung  
enthält.

10

3. Präpolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
die UV-photovernetzende Gruppe eine Acrylat- oder Methacrylat-Funktion  
enthält.

15 4. Präpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-  
photovernetzende Gruppe eine Oxiran-/Epoxid-Funktion enthält.

5. Präpolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass die thermisch labile funktionelle Gruppe eine oder  
20 mehrere der folgenden Atomgruppen enthält:  $-N=N-$ ,  $-O-O-$ ,  $-C\equiv C-$ .

6. Präpolymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die ther-  
misch labile funktionelle Gruppe eine  $-N=N-$ -Gruppe oder eine  $-C\equiv C-$ -Gruppe  
ist.

25

7. Präpolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass es eine dynamische Viskosität bei einer Scherrate von  
 $50\text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  von  $\leq 50\text{ Pa} \cdot \text{s}$  aufweist.

8. Präpolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-photovernetzende funktionelle Gruppe unterhalb einer Wellenlänge von 450 nm vernetzbar ist und die thermisch labile funktionelle Gruppe oberhalb einer Wellenlänge von 800 nm fragmentierbar ist.

9. Füllmaterial für das Füllen der Näpfchen von Rasterwalzen oder Formsleeves, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmaterial mindestens ein Präpolymer gemäß einem der Ansprüche 1-8 umfasst.

10. Verfahren zur Herstellung einer Druckform, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Druckform das Füllmaterial nach Anspruch 9 oder als Füllmaterial eine reaktive Mischung aus mindestens einer Verbindung mit mindestens einer UV-photovernetzenden Oxiran-/Epoxidgruppe und mindestens einer Verbindung mit mindestens einer thermisch labilen funktionellen Gruppe eingesetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung einer Druckform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmaterial mittels UV-Strahlung ausgehärtet und anschließend mit IR-Laserablation eine Druckform erzeugt wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer Druckform nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckform im Tiefdruckverfahren eingesetzt wird.

13. Verfahren zur Erzeugung einer digitalen Bildinformation, dadurch gekennzeichnet, dass es mittels IR-Laserablation der gefüllten Näpfchen nach der Photovernetzung des Präpolymers nach einem der Ansprüche 1-8 oder der reaktiven Mischung nach Anspruch 10 im Füllmaterial durchgeführt wird.

Fig. 1

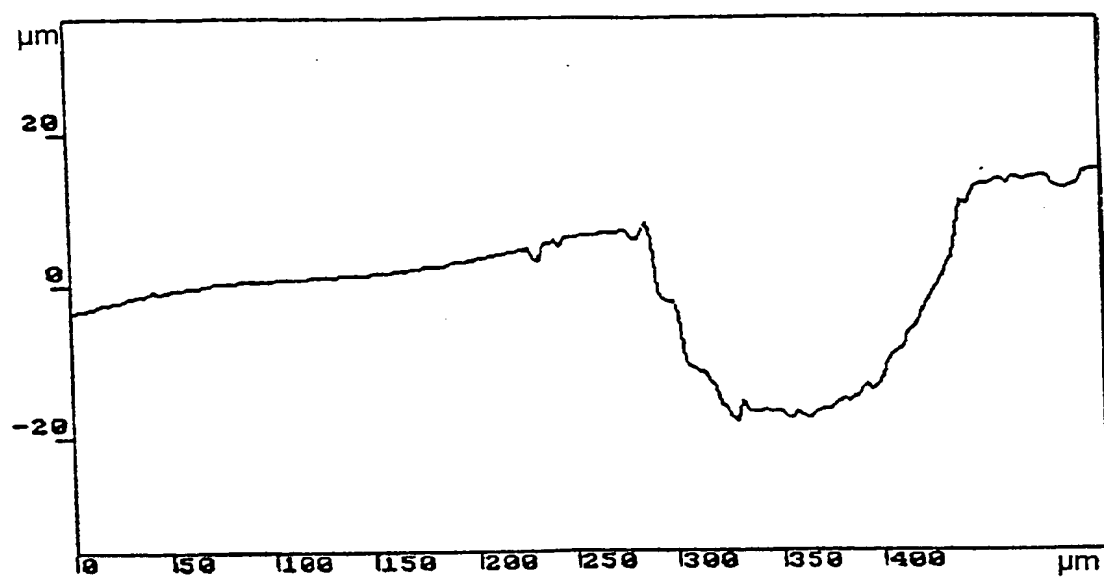


Fig. 2

